

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
**«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.
ЧЕРНЫШЕВСКОГО»**

Кафедра аналитической химии и химической экологии

Экспресс-контроль ионов Fe(II) и Fe(III) в сточных водах

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента (ки) 4 курса 441 группы

направления 20.03.01 «Техносферная безопасность»

Института химии

Мулдашева Асель Мирболатовны

Научный руководитель

доцент, к.х.н.

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

И.В. Косырева

инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

зав.каф. д.х.н., доцент

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Т.Ю. Русанона

инициалы, фамилия

Саратов 2019

Введение

Загрязнение окружающей среды представляет собой глобальную проблему экологии, которую регулярно обсуждают в новостях и научных кругах. Широкого внимания заслуживает загрязнение воды, так как ее роль - это участие в процессе обмена всех веществ, которые являются основой любой жизненной формы.

Рост городов, бурное развитие промышленности, интенсификация сельского хозяйства, значительное расширение площадей орошаемых земель, улучшение культурно-бытовых условий и ряд других факторов все больше усложняет проблемы обеспечения водой. Увеличения расходования воды промышленностью связано с ростом водоёмкости производства, то есть увеличение расхода воды на единицу продукции. Так на производство 1 тонны хлопчатобумажной ткани фабрики расходуют около 250 м³ воды, а на производство 1 тонны синтетического волокна – 2590 – 5000 м³. Много воды требуется химической промышленности и цветной металлургии. Потребности в воде огромны и ежегодно возрастают. Ежегодный расход воды на земном шаре по всем видам водоснабжения составляет 3300-3500 км³. При этом 70% всего водопотребления используется в сельском хозяйстве.

Для контроля качества вод, измеряют целый ряд показателей, среди которых: химические - рН, окисляемость, ХПК, БПК, нефтепродукты, содержание тяжелых металлов и др.; физические – цветность, мутность, вкус и др.; биологические – содержание возбудителей заболеваний, лактозоположительных кишечных палочек, цисты лямблий и др. На сегодняшний день тяжелые металлы занимают второе место по степени опасности и в перспективе могут стать более опасными в связи с их широким использованием в промышленном производстве. Стоит со всей серьезностью отнестись к безопасности на металлургических предприятиях, ведь от этого будет зависеть безопасность окружающей среды.

Тяжелые металлы, широко применяемые в промышленности, накапливаются в живых организмах через сброс промышленных сточных вод в

водоемы. Многие металлы образуют стойкие органические соединения, и хорошая растворимость этих комплексов способствует миграции тяжелых металлов в природе.

К основным поллютантам из списка тяжелых металлов, которые необходимо определять в природных водах для оценки ее качества, относят некоторые ионы: Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} .

Актуальна разработка методик определения различных токсикантов в объектах окружающей среды. Одними из приоритетных загрязнителей объектов окружающей среды, являются соединения Fe(II) и Fe(III) , которые оказывают существенное влияние на качество различных типов вод (ПДК = 0,3 мг/л, ПДК_{общ} = 1 мг/л).

В настоящее время для аналитического контроля качества различных типов вод широко применяют тест-методы. Популярность в тест-методах анализа различных объектов является следствием постоянно растущих запросов экспрессного и простого определения компонентов пробы на месте («on-site»). Для разработки надежных, чувствительных и селективных тест-методов используют достижения классической аналитической химии (реакции и реагенты). Однако ещё более важным является поиск новых подходов к изучению и разработке данного метода анализа.

Целью работы является разработка методик экспресс-контроля ионов Fe(II) , Fe(III) и суммы в сточных водах предприятия ООО «Саратоворгсинтез».

Структура работы. Бакалаврская работа общим объемом 60 страниц машинописного текста состоит из введения, двух основных глав: 1 раздел – литературный обзор; 2 раздел – экспериментальная часть (4 подраздела); 3 раздел – сравнение результатов и заключения.

Практическая значимость: разработка методики определения ионов железа 2,3 и суммы, как дополнительный при анализе сточной воды предприятия ООО «Саратоворгсинтез»

Основное содержание работы

Первый раздел – литературный обзор по методам определения Fe(II) и Fe (III) и их суммы в воде, методы очистки от железа, по документам оценки негативного влияния железа на окружающую среду и организм человека.

Очистка воды от соединений железа проводится методами такими, как окисление, католическое окисление с последующей фильтрацией, ионным обменом, мембранным, дистилляцией.

Из гигиенического норматива 2.1.5.1315-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования говорится, что ПДК железа (включая хлорное железо) равно 0,3 мг/л. Железо относится к 3 классу опасности. Порог токсичности железа для человека составляет в среднем 200 мг/сутки.

Второй раздел – экспериментальная часть, включает в себя следующие разделы и подразделы:

2 Экспериментальная часть

2.1 Реагент и аппаратура

2.2 Методики приготовления растворов

2.3 Определение в сточной воде предприятия ООО «Саратоворгсинтез» общего содержания железа с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии

2.3.1 Отбор и консервирование проб. Подготовка аналитической пробы для определения общего содержания железа

2.3.2 Определение общего содержания железа в пробе на «МГА-915МД»

2.4 Тест-определение железа в сточной воде предприятия ООО «Саратоворгсинтез»

2.4.1 Визуально-колориметрическое изучение реакции взаимодействия ионов Fe(II), Fe(III) и $\Sigma\text{Fe(II)+Fe(III)}$ с сульфосалициловой кислотой, галловой кислотой и тиоцианатом аммония на поверхности индикаторной бумаги

2.4.2 Цветометрическое определение ионов Fe (II) с помощью индикаторных бумаг на основе иммобилизованной сульфосалициловой кислотой в присутствии и отсутствие ПАВ

2.4.3 Цветометрическое определение ионов Fe (III) с помощью индикаторных бумаг на основе иммобилизованной галловой кислотой в присутствии и отсутствие ПАВ

2.4.4 Цветометрическое определение ионов $\Sigma\text{Fe(II)+Fe(III)}$ с помощью индикаторных бумаг на основе иммобилизованной тиоцианат аммония в присутствии и отсутствие ПАВ

Раздел 3 Сравнение результатов определения ионов общего железа с помощью атомно-абсорбционного метода и тест-метода

Определение в сточной воде предприятия ООО «Саратоворгсинтез» общего содержания железа с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии

На производстве ООО «Саратоворгсинтез» в Санитарной лаборатории нами проведен анализ сточной воды на Атомно-абсорбционном спектрометре «МГА-915МД». Анализируемая вода была из смешанного стока, который состоял из Промышленного стока сточной воды и хозяйственного стока. Они в свою очередь прошли предварительную очистку от крупных механических примесей, после чего они поступают в лоток смешанного стока. Затем эти стоки перемешиваются с воздухом, который подается от нагнетателем. Далее воду отбирали согласно ГОСТу и отдали на анализ в Санитарную лабораторию.

Градуировочная характеристика представляет собой зависимость аналитического сигнала от массы элемента.

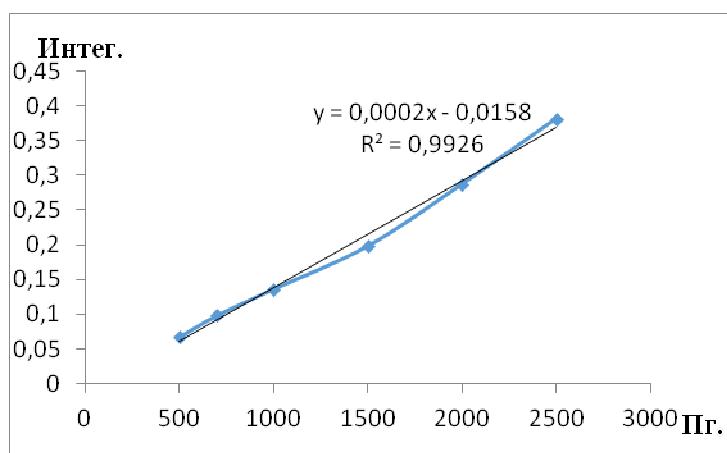


Рисунок 1- Градуировочный график зависимости аналитического сигнала от массы элемента.


После получения градуировочной зависимости, мы вводим в прибор анализируемую пробу объемом 15 мм³, в данном случае вода смешанного стока. После всех прохождения стадий в аппарате программное обеспечение делает расчет и выдает результат. В нашем случае результат был такой, концентрация Fe общего составила 0,865 мг/л (0,87).

Тест – методика определения ионов Fe(II), Fe(III) и Σ Fe(II)+Fe(III) с сульфосалициловой кислотой, тиоцианатом аммония и галловой кислотой на поверхности индикаторной бумаги.

Визуально-колориметрическое изучение реакции взаимодействия ионов Fe(II), Fe(III), Σ Fe(II)+Fe(III) с сульфосалициловой кислотой, галловой кислотой и тиоцианатом аммония на поверхности бумаги

Для изучения реакции взаимодействия сульфосалициловая кислота с ионами Fe(II) предварительно были приготовлены индикаторная бумага и растворы соли железа (II) различной концентрации от 10^{-3} до $5 \cdot 10^{-5}$ М. Реакцию проводили в среде ацетатно-аммиачного буферного раствора с pH=5. Контрольный образец индикаторной бумаги не содержал ионы металла. После нанесения пробы, индикаторную бумагу высушивали на воздухе, при температуре 21°C и фиксировали окраску визуально и цветометрически.

Визуально-колориметрическое определение железа (II) в присутствии ОП-10(1%) при pH=5

Образцы							
$C_{Fe(II)}$	$10^{-3}M$	$5 \cdot 10^{-4}M$	$10^{-4}M$	$5 \cdot 10^{-5}M$	$10^{-5}M$	контр	проба

$$НГОС=5 \cdot 10^{-5}M$$

$$ДОС \text{ от } 5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-5}$$

$$C_{\text{пробы железа общ}} = 10^{-4}$$

В системе Fe (II) – сульфосалициловая кислота – ОП-10 (1%) в ацетатно-аммиачном буферном растворе pH = 5, наблюдалось лучшее закрепления комплексного соединения на поверхности индикаторной бумаги. Также в анализируемой пробе воды было определено Fe (II) $C=10^{-4}$ моль/л.







Предварительно установлено, что к аналитическому эффекту, состоящему в углублении окраски аналитической формы соответствующего комплекса железа, а именно к улучшению контрастности, приводят лишь неионные ПАВ.

Визуально - колориметрическое определение ионов Fe(III) с помощью индикаторных бумаг на основе иммобилизованной галловой кислотой в присутствии и отсутствии ПАВ

Для изучения реакции взаимодействия галловой кислотой с ионами Fe^{3+} предварительно были приготовлены индикаторная бумага и растворы соли железа (III) различной концентрации от 10^{-3} до $5 \cdot 10^{-5}$ М. Реакцию проводили в среде ацетатно-аммиачного буферного раствора с pH=5.

Контрольный образец индикаторной бумаги не содержал ионы металла. После нанесения пробы, индикаторную бумагу высушивали на воздухе, при температуре 21°C и фиксировали окраску визуально и цветометрически.

Визуально-колориметрическое определение железа (III) в присутствии ДДС после ККМ при pH=5

Образцы							
$C_{Fe(III)}$	$10^{-3}M$	$5 \cdot 10^{-4}M$	$10^{-4}M$	$5 \cdot 10^{-5}M$	$10^{-5}M$	контр	проба

$$НГОС=10^{-4}M$$

$$ДОС \text{ от } 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-5}$$

$$НГОС_{\text{пробы}} = 10^{-4}$$

В системе Fe (III) – галловая кислота – ДДС после ККМ в ацетатно-аммиачном буферном растворе pH = 5, наблюдалось лучшее закрепления








комплексного соединения на поверхности индикаторной бумаги. В анализируемой пробе воды было определено Fe (III) $C=10^{-4}$ моль/л.

Визуально - колориметрическое и цветометрическое определение ионов $\Sigma\text{Fe(II)+Fe(III)}$ с помощью индикаторных бумаг на основе иммобилизованного тиоцианата аммония в присутствии и отсутствии ПАВ

Для изучения реакции взаимодействия тиоцианата аммония с ионами Fe предварительно были приготовлены индикаторная бумага и растворы соли $\Sigma\text{Fe(II)+Fe(III)}$ различной концентрации от 10^{-3} до $5 \cdot 10^{-5}$ М. Реакцию проводили в среде ацетатно-аммиачного буферного раствора с $\text{pH}=5$.

Контрольный образец индикаторной бумаги не содержал ионы металла. После нанесения пробы, индикаторную бумагу высушивали на воздухе, при температуре 21°C и фиксировали окраску визуально и цветометрически.

Визуально-колориметрическое определение $\Sigma\text{Fe(II)+Fe(III)}$ в присутствии ЦПХ после ККМ при $\text{pH}=5$

Образцы							
$C_{\Sigma\text{Fe}}$	10^{-3}M	$5 \cdot 10^{-4}\text{M}$	10^{-4}M	$5 \cdot 10^{-5}\text{M}$	10^{-5}M	контр	проба

НГОС= 10^{-4}M

ДОС от 10^{-4} - $5 \cdot 10^{-5}$

НГОС пробы = 10^{-4}

В системе $\Sigma\text{Fe(II)+Fe(III)} - \text{NH}_4\text{SCN} - \text{ЦПХ}$ (после ККМ) в ацетатно-аммиачном буферном растворе $\text{pH} = 5$, наблюдалось лучшее закрепления комплексного соединения на поверхности индикаторной бумаги. В смешанном водостоке ООО «Саратоворгсинтез» концентрация общего железа составила 10^{-4} моль/л.

Цветометрическое определение ионов железа (II) сульфосалициловой кислотой при $\text{pH}=5$.

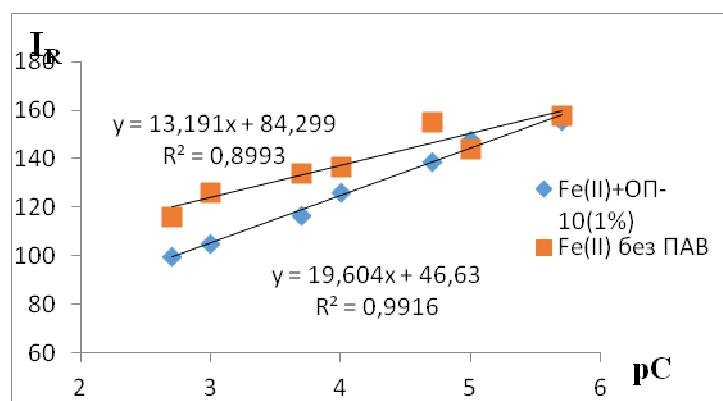


Рисунок 2 - Зависимость яркости канала R от логарифма концентрации ионов Fe(II) в системе Fe(II)(C=10⁻⁴) + сульфосалициловая кислота 0.1M в присутствии и отсутствии ПАВ (pH=5)

На рисунке 3 представлена зависимость I - pC для наилучшего канала R и коэффициенту регрессии R² = 0,8993 для системы Fe(II)(C=10⁻⁴) + сульфосалициловая кислота 0.1M. Для системы Fe(II)(C=10⁻⁴) + сульфосалициловая кислота (0.1M) + ОП-10 (1%) R²= 0,9916 однако данный параметр цветности рекомендуется применять для количественного определения Fe(II), так как R² более выше, чем без ПАВ.

По уравнению градуировочного графика рассчитываем концентрацию Fe(II) анализируемой воды:

$$Y = 19,604x + 46,63$$

$$137 = 19,604x + 46,63$$

$$X = 4,61$$

Пересчитываем из формулы концентрации pC = -lgC. В результате концентрация пробы воды равна 1,1 · 10⁻⁴ моль/л.

В анализируемой пробе воды ООО «Саратоворгсинтез» было найдено Fe(II), концентрация которого по уравнению градуировочного графика составила 1,1 · 10⁻⁴ моль/л.

Цветометрическое определение ионов Fe(III) в системе галловой кислоты в присутствии и отсутствии ПАВ.

Цветометрическое определение Fe(III) в системе Fe(III) –галловая кислота – в присутствии и отсутствии ПАВ.

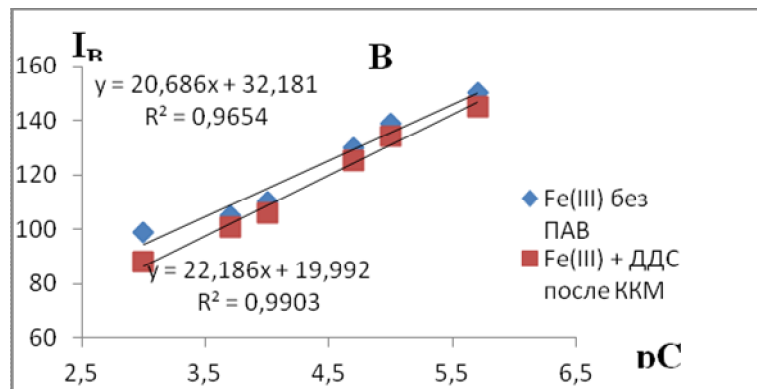


Рисунок 3 - Зависимость яркости канала В от логарифма концентрации ионов Fe(III) в системе Fe(III) ($C=10^{-4}$) –галловая кислота ($C=8 \cdot 10^{-3}$) в присутствии и отсутствии ПАВ.

На рисунке 5 представлена зависимость I - pC для наилучшего канала В по яркости ($I = 200$), контрастности ($\Delta I = 20$), наибольшему значению чувствительности ($\text{tg} \alpha = 19$). Данный параметр цветности рекомендуется применять для количественного определения Fe(III) в присутствии ДДС после ККМ, так как $R^2 = 0,9903$ в системе с ПАВ.

По уравнению градуировочного графика рассчитываем концентрацию Fe(III) анализируемой воды. Пересчитываем из формулы концентрации $pC = -\lg C$. В результате концентрация пробы воды равна $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Цветометрически в пробе воды ООО «Саратоворгсинтез» была определена концентрация ионов железа (III) $= 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Цветометрическое определение $\sum Fe(II) + Fe(III) + v$ в системе $\sum Fe(II) + Fe(III) + NH_4SCN 0.1M$ в присутствии и отсутствии ПАВ.

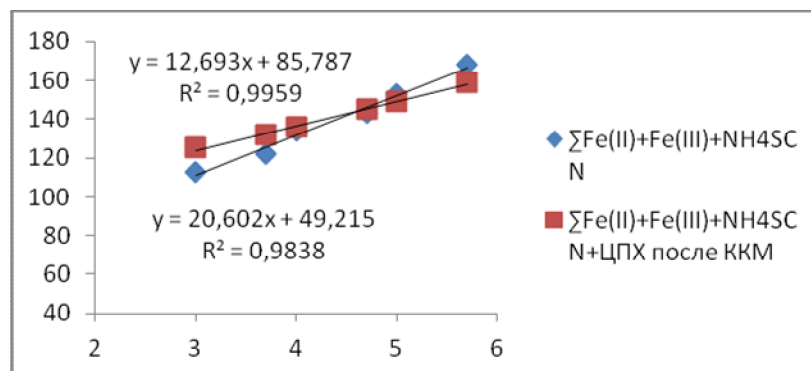


Рисунок 4 - Зависимость яркости канала R от логарифма концентрации $\sum Fe(II) + Fe(III)$ в системе $\sum Fe(II) + Fe(III)$ ($C=10^{-4}$) + $NH_4SCN 1M$ в присутствии и отсутствии ПАВ ацетатно-аммиачный буфер (pH=5)

На рисунке 7 представлена зависимость I - pC для наилучшего канала R и коэффициенту регрессии $R^2 = 0,9838$ для системы $\sum Fe(II) + Fe(III) (C=10^{-4}) + NH_4SCN$ 0.1M без ПАВ. Однако данный параметр цветности не рекомендуется применять для количественного определения $Fe(II) + Fe(III)$ так как $R^2 < 0,9$.

Для системы $\sum Fe(II) + Fe(III) (C=10^{-4}) + NH_4SCN + ЦПХ$ после ККМ коэффициент регрессии $R^2 = 0,9959$ Данный параметр цветности рекомендуется применять для количественного определения $\sum Fe(II) + Fe(III)$, так как коэффициент регрессии больше, чем с NH_4SCN .








Полученные линейные для системы реагент + ПАВ + растворитель могут быть использованы для разработки визуально-коллориметрического и цветометрического тест - определения ионов железа (II) и железа (III) и их суммы.

РАЗДЕЛ 3. Сравнение результатов определения общего железа с помощью атомно-абсорбционного метода и тест-метода

С помощью ААС метода результат содержания железа в воде равен $0,865 \text{ мг/л} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$.

Таблица 1 - Тест-определение $Fe(II), Fe(III), \sum Fe(II) + Fe(III)$ с помощью индикаторной бумаги с иммобилизованными сульфосалициловой, галловой кислотами и тиоцианатом аммония в присутствии и отсутствии ПАВ (визуально-коллометрическое исследование).

Реагент ПАВ	Сульфосалициловая кислота на Fe^{+2}	Контроль	Галловая кислота на Fe^{+3}	Контроль	NH_4SCN на $\sum Fe(II) + Fe(III)$	Контроль
ОП-10 (1%)						
ДДС после ККМ						

ЦПХ после ККМ						
Без ПАВ						

Как видно из таблицы 1 возможно-визуально коллометрическое определение Fe(II) с помощью системы сульфосалициловая кислота + ОП-10 (1%), Fe(III) с помощью системы галловая кислота + ДДС после ККМ, $\sum\text{Fe(II)+Fe(III)}$ с помощью системы тиоцианат аммония + ЦПХ после ККМ.

Из таблицы 1 была рассчитана относительной погрешность визуально-колориметрического исследования для $\sum\text{Fe(II)+Fe(III)}$ в системе тиоцианат аммония + ЦПХ после ККМ:

Найденная АСС концентрация общего Fe равна $1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Найденная тест-методом равна $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Тогда относительная погрешность равна:

$$\frac{1,5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-4}}{1,5 \cdot 10^{-4}} \cdot 100\% = 33\%$$

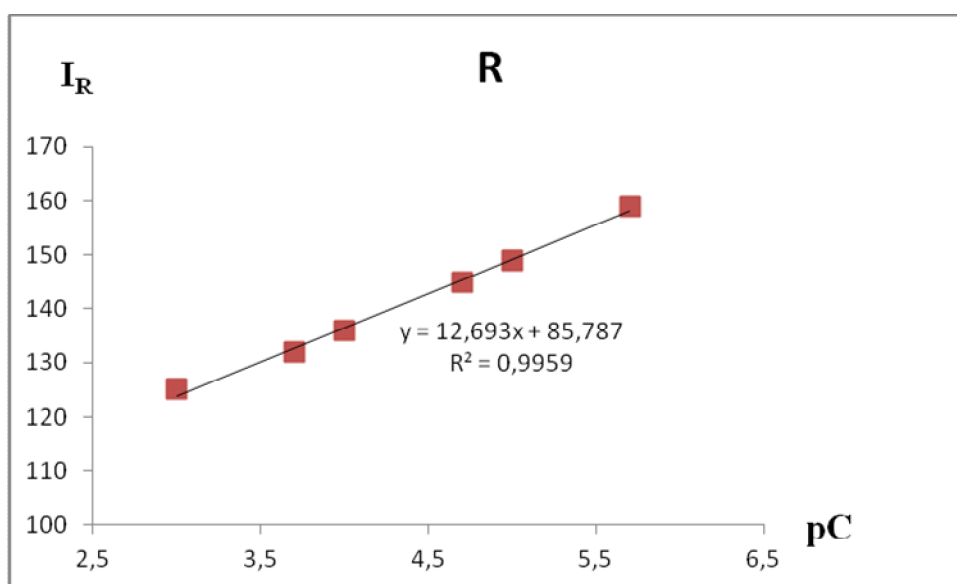


Рисунок 5 - Зависимость яркости каналов R от логарифма концентрации ионов в системе $\sum\text{Fe(II)+Fe(III)}(C=10^{-4}) + \text{NH}_4\text{SCN} + \text{ЦПХ}$ после ККМ

Из рисунка 5 видно, что для экспресс-контроля содержания $\sum\text{Fe(II)+Fe(III)}$ можно применять данную систему, так как $R^2 > 0,9$.

Была рассчитана концентрация по уравнению из рисунка 8 для системы - $\Sigma Fe(II) + Fe(III) + NH_4SCN + ЦПХ$ после ККМ. Пересчитываем из формулы концентрации $pC = -lgC$. В результате концентрация пробы воды равна $1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

После чего рассчитываем относительную погрешность для цветометрического исследования. Найденная АСС концентрация общего Fe равна $1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Найденная тест-методом равна $1,20 \cdot 10^{-4} \pm 0,05 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Тогда относительная погрешность равна:

$$\frac{1,5 \cdot 10^{-4} - 1,15 \cdot 10^{-4}}{1,5 \cdot 10^{-4}} \cdot 100\% = 23\%$$

Данные тест-средства подтверждают результат атомно-адсорбционного метода с погрешностью в пределах 23%. Это говорит о том, что с помощью данного метода и разработанной нами методики, можно дополнительно делать экспресс анализ сточной воды (валловый экспресс-контроль). Рекомендуем данную методику, так как она позволяет находить концентрацию общего железа в воде в пределах $10^{-3} - 5 \cdot 10^{-5}$ М. Плюсы данного метода в том, что он позволяет определять быстро «на месте», так же не требует затраты времени и материальных средств.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В данной работе был проведен анализ данных литературы по определению Fe(II) и Fe (III) и их суммы в воде глубиной 20 лет. (66% фотометрический, 17% тест-метод, 7% атомно-абсорбционный, 6% титриметрический, 4% атомно-эмиссионный спектральный анализ). Проведен анализ документов по оценке негативного влияния железа на человека и его токсичности (ПДК - 0,3мг/л, ЛД-250мг.)

2. Изучены способы иммобилизации галловой кислоты ($C=$ время температура), тиоционата аммония и сульфосалициловой кислоты на бумажном носителе. Выбраны оптимальные условия взаимодействия иммобилизованных реагентов с ионами железа (II), (III) и их суммы: $C_R 1 \cdot 10^{-4}$ М, время 10 минут, $pH=5$ (ацетатно-аммиачный буферный раствор)

3. Атомно-абсорбционным методом найдено содержание общего железа в воде смешанного водостока предприятия ООО «Саратоворгсинтез» $C=0,865$ мг/л.

4. Показана возможность визуально-колориметрического (НГОС $=10^{-4}$) и цветометрического тест - определения ионов железа (II, III) и их суммы с иммобилизованным реагентами; Лучшими результатами для железа (II) является система - сульфосалициловая кислота + ОП-10 (1%) ($Y= 19,604 x+46,63$, НГОС $=5 \cdot 10^{-4}$), для железа (III) - галловая кислота + ДДС после ККМ ($Y= 22,186 x+19,99$, НГОС $=5 \cdot 10^{-4}$), для $\sum Fe(II)+Fe(III)$ - тиоцианат аммония + ЦПХ после ККМ.

5. Визуально-колориметрически в воде смешанного водостока предприятия ООО «Саратоворгсинтез» было определено содержание железа (II) $C=1,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, железа (III) $C= 1 \cdot 10^{-4}$ и $\sum Fe(II)+Fe(III)$ $C= 1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Относительная погрешность определения содержания $\sum Fe(II)+Fe(III)$ составляет 33%.

6. Цветометрически в воде смешанного водостока предприятия ООО «Саратоворгсинтез» было определено содержание железа (II) $C= 1,10 \cdot 10^{-4} \pm 0,03 \cdot 10^{-4}$ моль/л, железа (III) $C= 1,00 \cdot 10^{-4} \pm 0,05 \cdot 10^{-4}$ моль/л и $\sum Fe(II)+Fe(III)$ $C= 1,20 \cdot 10^{-4} \pm 0,05 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Относительная погрешность определения содержания $\sum Fe(II)+Fe(III)$ составляет 23%.